

⑤1

Int. Cl.:

C 08 f, 29/46

C 08 f, 45/72

A 61 c

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.:

39 b4, 29/46

39 b4, 45/72

30 b, 13/01

⑩

## Offenlegungsschrift 1 544 924

⑪

Aktenzeichen: P 15 44 924.8 (F 47482)

⑫

Anmeldetag: 22. Oktober 1965

⑬

Offenlegungstag: 24. Juli 1969

Ausstellungsriorität: —

⑩0

Unionspriorität

⑩2

Datum: —

⑩3

Land: —

⑩1

Aktenzeichen: —

⑩4

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von zahnärztlichem Reparaturmaterial

⑩1

Zusatz zu: —

⑩2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Farbenfabriken Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter: —

⑦2

Als Erfinder benannt: Brückmann, Paul-Günther; Logemann, Dr. Heino;  
Süling, Dr. Carlhans; 5090 Leverkusen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 18. 6. 1968

ORIGINAL INSPECTED

U 1 1 0 1 1 0 1 1 0

# FARBENFABRIKEN BAYER AG

1544924

LEVERKUSEN-Bayerwerk 19. Okt. 1965  
Patent-Abteilung Si/Rb

Dr. Expl.

## Verfahren zur Herstellung von zahnärztlichem Reparaturmaterial

Im zahnärztlichen Laboratorium werden Reparaturen an zerbrochenen Prothesen oder Änderungen an ihnen oder z. B. die Herstellung kieferorthopädischer Apparate üblicherweise bei Raumtemperatur mit einer kalt härtenden Mischung aus Polymerisatpulver und monomerer Flüssigkeit (D. P. 737.058) auf einem Gipsmodell vorgenommen. Das Polymerisatpulver besteht bevorzugt aus einem besonders feinteiligen Perlpolymerisat aus Methacrylsäuremethylester und/oder seinen Copolymerisaten mit Acryl- und Methacrylsäureestern. Die monomere Flüssigkeit ist üblicherweise mit einer ausreichenden Menge an Stabilisatoren versetzter Methacrylsäuremethylester.

Um den modellierten Teig aus Pulver und Flüssigkeit bei Raumtemperatur auf der kalten, meistens auch noch etwas feuchten Gipsunterlage in der gewünschten kurzen Zeit aushärten zu können, bedarf es eines besonders wirksam eingestellten Katalysatorsystems. Dafür wird in den meisten Fällen mit gewissen Abwandlungen die Kombination eines Peroxyds von der Art des Benzoylperoxyds mit einer aromatischen Sulfinsäure (D.P. 816.156; 1.077.870) oder mit einem tertiären aromatischen Amin (D. P. 775.072) eingesetzt.

Le A 9686

909830/1394

BAD ORIGINAL

Durch eine möglichst hohe Dosierung ist man bestrebt, die gewünschte rasche Aushärtung bei Raumtemperatur zu erzielen. Man könnte sie zwar durch Bestrahlung oder durch eine geringe Erwärmung, z. B. auf Körpertemperatur, beschleunigen, doch werden derartige zusätzliche Maßnahmen als zu unhandlich angesehen. Für das Beispiel der Aktivierung mit Peroxyd und Amin finden sich Angaben über den Einfluß steigender Katalysatordosierungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit, z. B. im Journal of the American Dental Association 56 (1958) 375.

Einer erhöhten Dosierung des Katalysators ist aber sehr bald eine Grenze durch Nebenreaktionen gesetzt, z. B. beginnt die Masse sich zu verfärben, oder es treten vermehrt Blasen auf. Infolgedessen bemüht man sich, mit einer möglichst geringen Menge an Katalysatoren auszukommen.

Es wurde nun gefunden, daß man Mischungen aus pulverförmigen Perlpolymerisaten und monomerem Methacrylsäuremethylester bei Raumtemperatur günstiger mit den bekannten Katalysatorkombinationen aushärten kann, wenn man dem monomeren Methacrylsäuremethylester solche Acrylsäure- oder Methacrylsäureester in einer Menge von 1 bis 50% hinzufügt, die in dem Alkoholrest mindestens eine alkoholische OH-Gruppe tragen.

BAD ORIGINAL

909830/1394

1544924

Le A 9686

3

Genannt seien (Meth)acrylsäureäthylester, (Meth)acrylsäureoxypropylester, (Meth)acrylsäureoxybutylester, Glycerinmonomethacrylsäureester, Diäthylenglykolmonomethacrylsäureester. Ein solcher Zusatz, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 20%, zum monomeren Methacrylsäuremethylester bewirkt eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit, so daß man eine geringere Menge an Katalysatoren wählen kann. In Verbindung damit wird die im ausgehärteten Produkt verbleibende Menge an Restmonomeren geringer.

Ein weiterer Vorteil ist in der geringeren Flüchtigkeit dieser zusätzlichen Monomeren begründet, so daß das Monomere vor der Aushärtung von der Oberfläche gegen Luft insbesondere an dünnen Schichten nicht so schnell abdunstet wie bei Verwendung von monomerem Methacrylsäuremethylester allein.

Schließlich werden auch das Anteigverhalten und die Konsistenz des Teiges bei der Herstellung der aushärtbaren Mischung günstig beeinflußt.

BAD ORIGINAL

909830/1394

## 4

Beispiel 1

4 Gewichtsteile eines pulverförmigen Copolymerisats aus 92 Teilen Methacrylsäuremethylester und 8 Teilen Acrylsäureäthylester werden mit 0,05 Teilen tert. Butylpermaleinsäure und 0,075 Teilen des Morpholinsalzes der 2,4,5 - Trimethylbenzolsulfinsäure vermischt und mit 2,5 Teilen einer monomeren Flüssigkeit aus 95 Teilen Methacrylsäuremethylester und 5 Teilen Methacrylsäure, die mit 0,005 Teilen Hydrochinon stabilisiert ist, angeteigt. Die Masse beginnt nach 5 Minuten 0 Sekunden sich zu erwärmen, und reagiert schnell zu einem harten, klaren Polymerisat aus. Nach beendeter Reaktion sind noch 3,05% Restmonomeres vorhanden.

Werden in der monomeren Flüssigkeit 10 Teile Methacrylsäuremethylester durch Methacrylsäureoxypropylester ersetzt, so setzt die Reaktion bereits nach 4 Minuten 0 Sekunden ein. Am Schluß der Reaktion bleiben 2,08% Restmonomeres zurück.

Beispiel 2

4 Gewichtsteile eines perlörmigen Copolymerisats aus 92 Teilen Methacrylsäuremethylester und 8 Teilen Acrylsäureäthylester werden mit 0,05 Teilen tert. Butylpermaleinsäure und 0,05 Teilen toluolsulfinsaurem Kalium vermischt und mit 2,5 Teilen einer monomeren Flüssigkeit aus 95 Teilen Methacrylsäuremethylester und 5 Teilen Methacrylsäure, die mit 0,005 Teilen Hydrochinon

BAD ORIGINAL

909830 / 1394

## 5

stabilisiert ist, angeteigt. Die Masse beginnt nach 3 Minuten 45 Sekunden sich zu erwärmen. Nach beendeter Reaktion sind noch 3,8% Restmonomeres vorhanden.

Werden in der monomeren Flüssigkeit 10 Teile Methacrylsäuremethylester durch Methacrylsäureoxypropylester ersetzt, so setzt die Erwärmung bereits nach 2 Minuten 50 Sekunden ein. Nach beendeter Reaktion bleiben 3,4% Restmonomeres übrig.

Beispiel 3

4 Gewichtsteile eines perlformigen Copolymerisats aus 92 Teilen Methacrylsäuremethylester und 8 Teilen Acrylsäureäthylester werden mit 0,02 Gewichtsteilen p-Chlorbenzoylperoxyd vermischt und mit 2,5 Teilen Methacrylsäuremethylester angeteigt, der 0,7% N,N-Dimethyl-p-toluidin und 0,01% 2,6-Di-tert.butyl-p-kresol enthält. Der Temperaturanstieg im Verlauf der Reaktion ist in Figur 1 a) wiedergegeben. Die dort angegebene Kurve 1 entspricht dem angegebenen Ansatz, die Kurve 2 einem solchen, in dem 10 Teile des monomeren Methacrylsäuremethylesters durch Methacrylsäureoxypropylester ersetzt worden sind.

Bei analogen Ansätzen mit 0,04 Gewichtsteilen p-Chlorbenzoylperoxyd im pulverförmigen Anteil wurden die in Figur 1 b) gezeigten Kurven 3) ohne und 4) mit Methacrylsäureoxypropylester in der monomeren Flüssigkeit aufgenommen.

BAD ORIGINAL

909830/1394

Nach beendeter Reaktion verbleiben an Restmonomeren bei:

1) = 3,84%; 2) = 3,53%; 3) = 3,11%; 4) = 2,70%.

Beispiel 4

4 Gewichtsteile eines perlförmigen Copolymerisats aus 92 Teilen Methacrylsäuremethylester und 8 Teilen Acrylsäureäthylester werden mit 0,05 Teilen tert. Butylpermaleinsäure und 0,02 Teilen toluolsulfinsaurem Kalium vermischt und mit 2,5 Teilen einer monomeren Flüssigkeit aus

- a) 95 Gewichtsteilen Methacrylsäuremethylester
- b) 85 Gewichtsteilen Methacrylsäuremethylester + 10 Teilen Acrylsäureoxypropylester
- c) 85 Gewichtsteilen Methacrylsäuremethylester + 10 Teilen Methacrylsäureoxyäthylester
- d) 85 Teilen Methacrylsäuremethylester + 10 Teilen Methacrylsäureoxypropylester,

die jeweils mit 5 Gewichtsteilen Methacrylsäure versetzt und mit 0,005 Gewichtsteilen Hydrochinon stabilisiert ist, angezeigt.

Der Temperaturverlauf der Polymerisation unter denselben äußeren Bedingungen aufgenommen ist in Figur 2, Kurven a - d wiedergegeben. Man entnimmt daraus ein Temperaturmaximum ohne Zusatz bei a nach 3,9 Minuten und 95°C, mit Zusatz von Acrylsäureoxypropylester bei b nach 3,4 Minuten bei 96°C, mit Zusatz von Methacrylsäureoxyäthylester bei c nach 3,1 Minuten bei 96°C, mit Zusatz von Methacrylsäureoxypropylester bei d nach 3,4 Minuten bei 95,5°C.

1544924

Beispiel 5

4 Gewichtsteile eines perlörmigen Copolymerisats aus 92 Teilen Methacrylsäuremethylester und 8 Teilen Acrylsäureäthylester werden mit 0,020 Gewichtsteilen p-Chlorbenzoylperoxyd vermischt und mit 2,5 Teilen einer monomeren Flüssigkeit aus

- a) 100 Volumteilen Methacrylsäuremethylester
- b) 90 Volumteilen Methacrylsäuremethylester + 10 Volumteilen Methacrylsäureoxyäthylester
- c) 90 Volumteilen Methacrylsäuremethylester + 10 Volumteilen Methacrylsäure-oxypropylester
- d) 90 Volumteilen Methacrylsäuremethylester + 10 Volumteilen Acrylsäure-oxypropylester,

die jeweils mit 0,7 Volumteilen N,N-Dimethyl-p-toluidin und 0,002 Gewichtsteilen 2,2'-Dihydroxy-3,3'5,5'-tetramethyldiphenylmethan versetzt ist, angeteigt.

Der Temperaturverlauf der Polymerisation unter denselben äußeren Bedingungen aufgenommen, ist in Figur 5, Kurve a - d, wiedergegeben. Man entnimmt daraus ein Temperaturmaximum bei

- a) bei 89°C und 6,4 Minuten
- b) bei 90°C und 4,9 Minuten
- c) bei 92°C und 5,4 Minuten
- d) bei 91,5°C und 4,4 Minuten

BAD ORIGINAL

909830/1394

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von zahnärztlichem Reparaturmaterial aus einer Mischung aus einem Perlpolymerisat, das aus überwiegend Methacrylsäureester besteht, und einer monomeren Flüssigkeit, die aus überwiegend monomerem Methacrylsäureester besteht, und aus die Aushärtung bei Raumtemperatur bewirkenden Redoxkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man in der monomeren Flüssigkeit einen Zusatz von 1 bis 50% solcher Acryl- und/oder Methacrylsäureester verwendet, die im Alkoholrest wenigstens eine alkoholische OH-Gruppe tragen.

B&D ORIGINAL

909830/1394

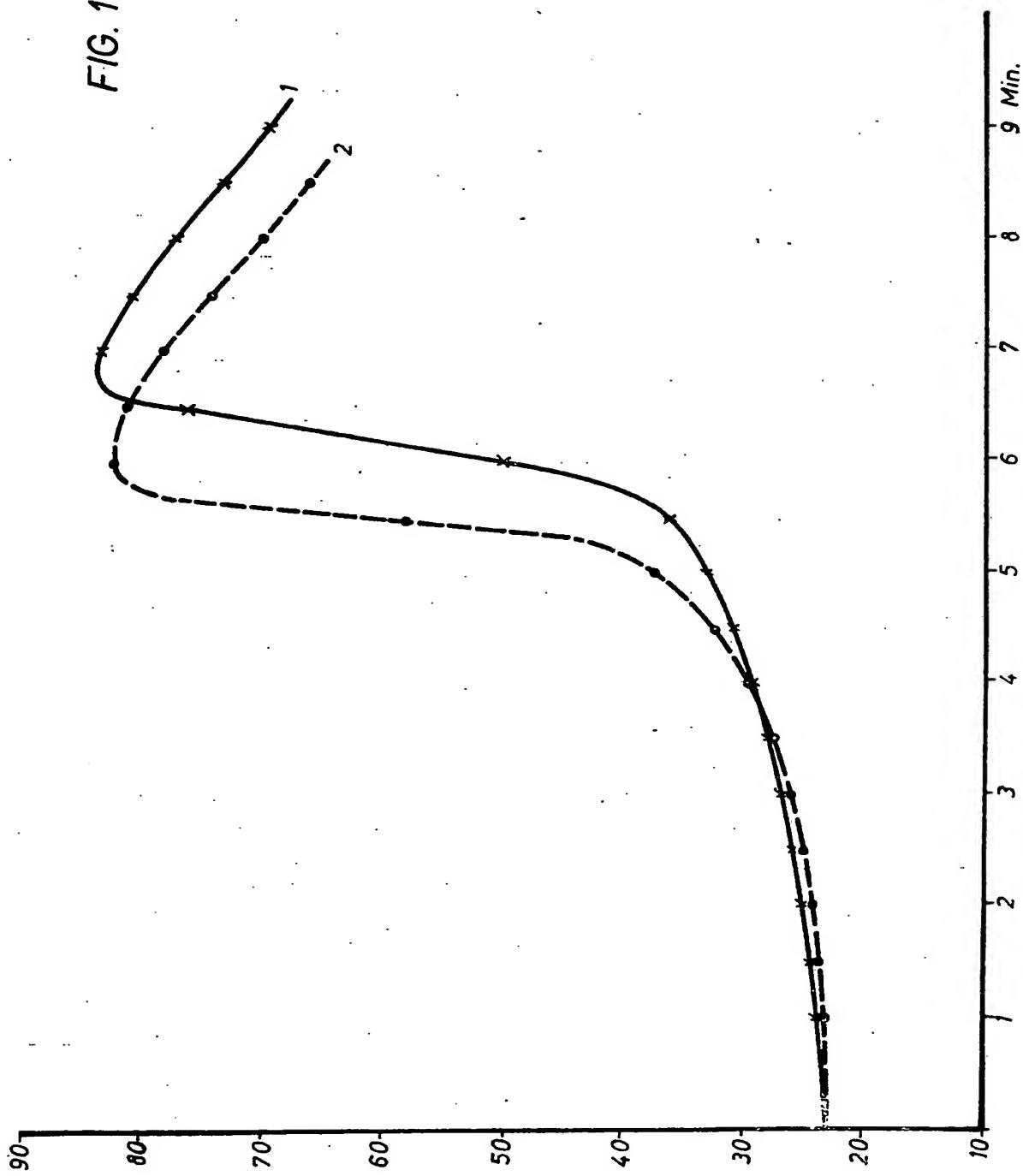
**Leerseite**

-13-

39b4 29-46 15 44 924 O.T: 24.7.1969

1544924

FIG. 1a



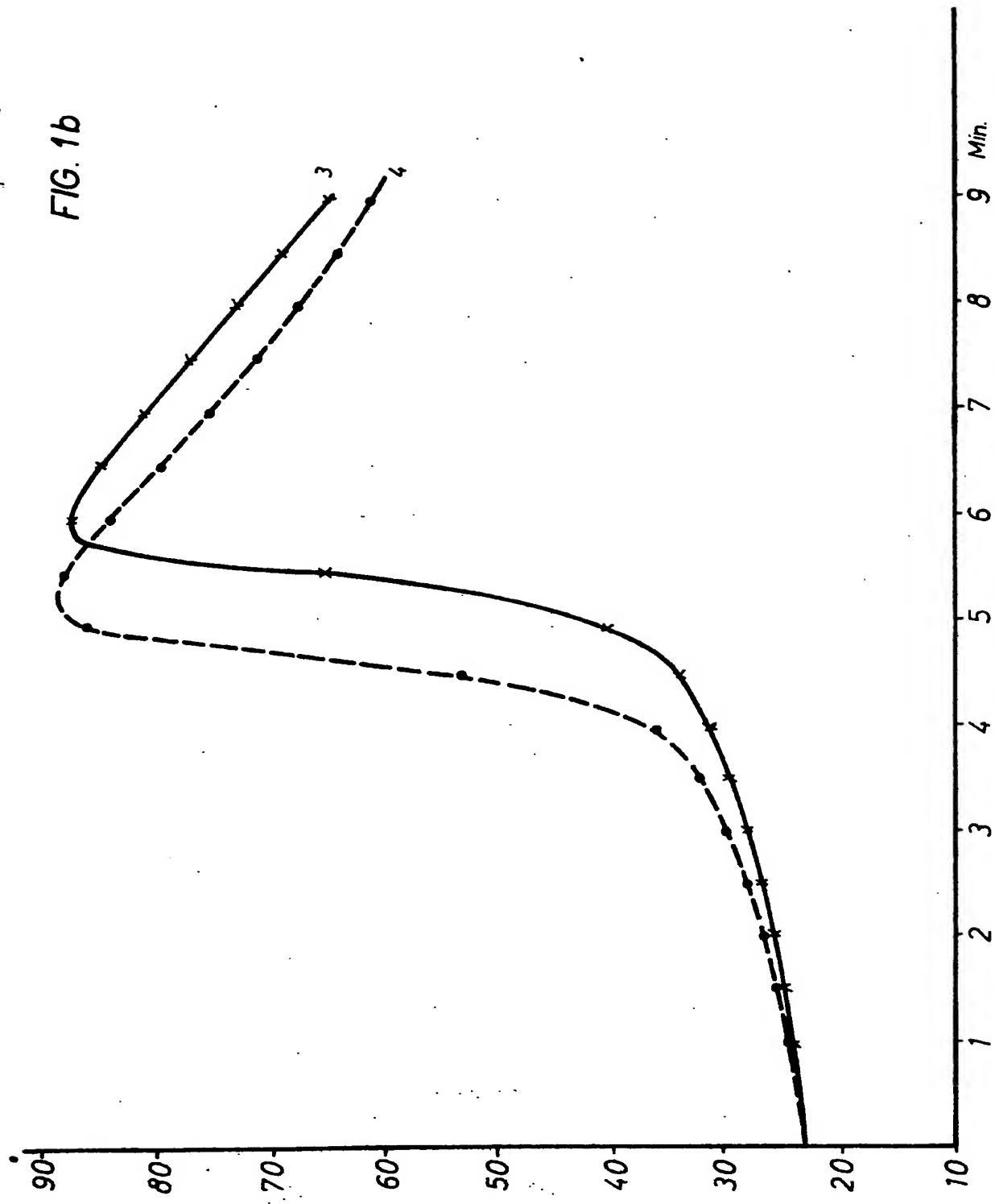
909830/1394

BAD ORIGINAL

-10-

1544924

FIG. 1b



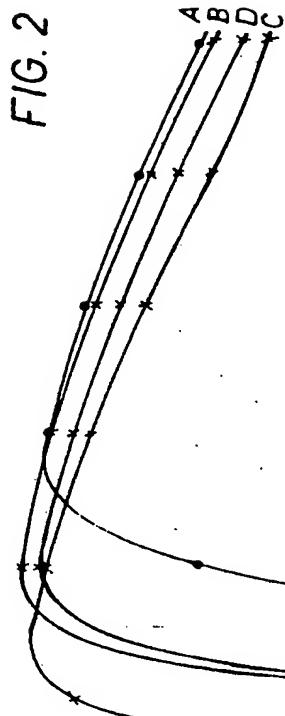
909830/1394

744482 IV C / 396

-A-

1544924

Min.



100

90

80

70

60

50

40

30

20

909830 / 1394

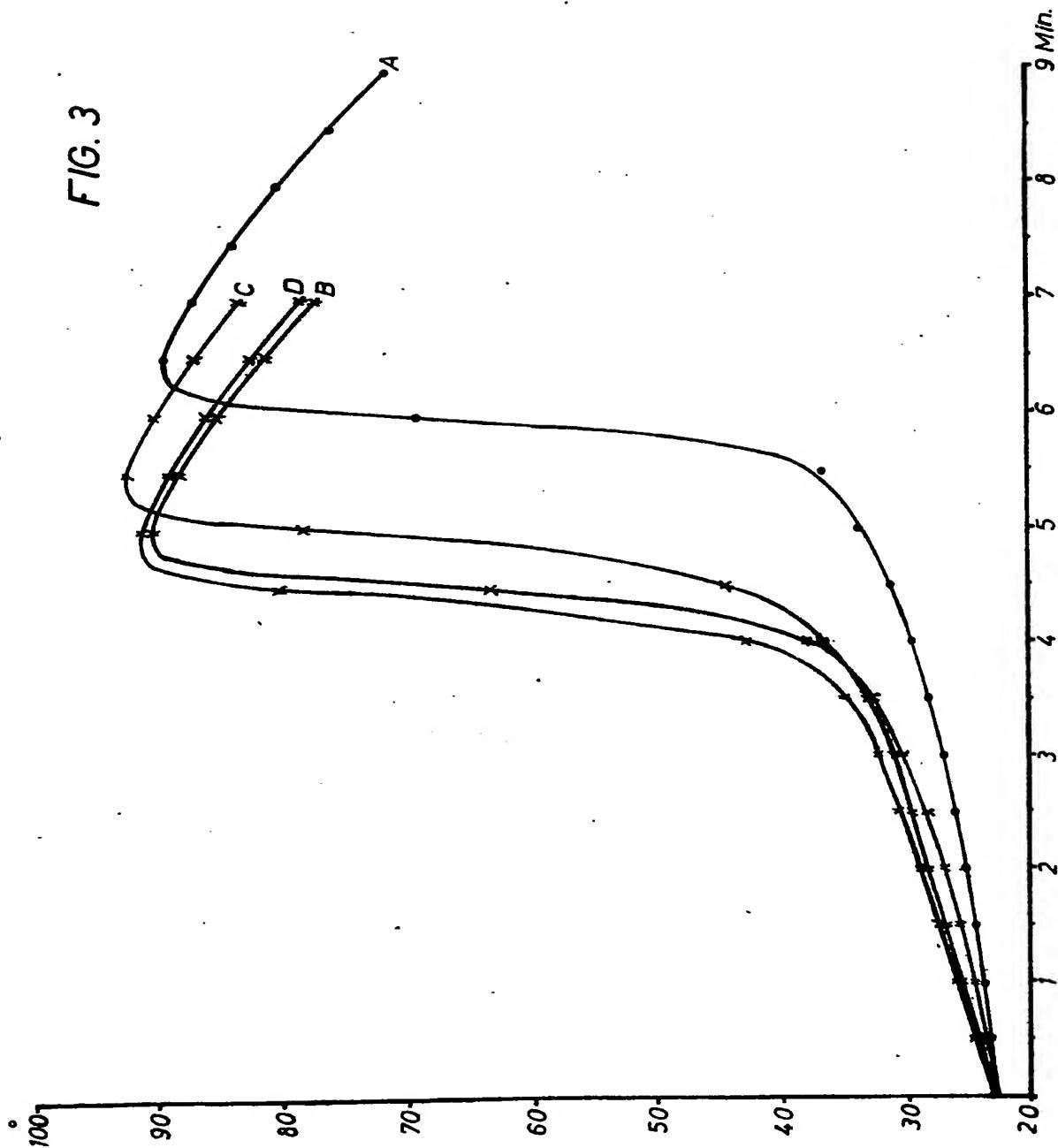
ORIGINAL INSPECTED

744484 1VC / 396

-12-

1544924

FIG. 3



909830 / 1394